

**Thermoplastic resin compsn. of especially impact resistance, stiffness and elongation -  
blend of inorganic filler and resin comprising rubbery elastomer with polar gp. and  
specified styrene polymer resin mix..**

Patent Number JP 07062175 A 7 March, 1995

**Abstract**

JP 07062175 A UPAB: 18 May, 1995

The compsn. is prepared by blending 1-350 pts.weight of (C) an inorganic filler into 100 pts.weight of a resin (I) obtd. by adding (B) rubbery elastomer with polar gp. to (A) resin mix consisting of 90-99.9 weight% of (A-a) styrene polymer with syndiotactic structure and 0.1-10.0 weight% of (A-b) polymer which has compatibility with or affinity for (A-a) and has a polar gp.

The rubbery polymer (B) consists of 0.1-99.9 weight% of (B-a) rubber elastomer with polar gp. and 0.1-99.9 weight% of (B-b) rubbery elastomer. The resin mixture (A) consists of 85-99.8 weight% of (A-a), 0.1-10.0 weight% of (A-b) and 0.1-5.0 weight% of (A-c) polyphenylene ether. The resin (I) is obtd. by adding (B-a) or (B-b) to the above resin mix. The resin (I) is obtd. by adding 0.1-99.9 weight% of (B-a) and 0.1-99.9 weight% of (B-b) to the above resin mix. (B) is added in 1-100 pts.weight to 100 pts.weight of (A).

(A-b) is a modified syndiotactic polystyrene or a modified polyphenylene ether. (B-a) is maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer, maleic anhydride-modified ethylene-propylene rubber or epoxy-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer.

ADVANTAGE - The thermoplastic resin compsn. has good heat resistance, mouldability and mechanical properties, especially impact resistance, stiffness and elongation.

Dwg.0/0

**Assignee(s)**

(IDEK) IDEMITSU KOSAN CO LTD

**Application Information**

JP 1993-215946 31 August, 1993

**Priority Information**

JP 1993-215946 31 August, 1993

**Patent Information**

Number	Kind	Date	Application	Date
JP 07062175	A	7 March, 1995	JP 1993-215946	31 August, 1993

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開平 7 - 6 2 1 7 5

(43) 【公開日】

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 3 月 7 日

## Public Availability

(43) 【公開日】

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 3 月 7 日

## Technical

(54) 【発明の名称】

熱可塑性樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 25/00 LDR

LED

C08K 3/00 KfV

9/04 KGD

C08L 9/00 LBH

LBR

//C08L 25/00

101:02

9:00

71:12 )

【請求項の数】

1 1

【出願形態】

O L

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Patent Publication 07-62175

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995/03/07

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 /03/07

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 25/00 LDR

LED

C08K 3/00 KfV

9/04 KG D

C08L 9/00 LBH

LBR

C08L 25/00 /

101: 02

9: 00

71: 12)

[Number of Claims]

11

[Form of Application]

OL

## 【全頁数】

19

[Number of Pages in Document]

19

**Filing**

## 【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

## (21) 【出願番号】

特願平 5 - 2 1 5 9 4 6

(21) [Application Number]

Japan Patent Application no.05-215946

## (22) 【出願日】

平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 8 月 3 1 日

(22) [Application Date]

1993/08/31

**Parties****Applicants**

## (71) 【出願人】

## 【識別番号】

0 0 0 1 8 3 6 4 6

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000183646

## 【氏名又は名称】

出光興産株式会社

[Name]

IDEMITSU KOSAN CO. LTD.

## 【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

[Address]

Tokyo Prefecture, Chiyoda-ku, Marunouchi 3-1-1

**Inventors**

## (72) 【発明者】

## 【氏名】

岡田 明彦

(72) [Inventor]

[Name]

Okada Akihiko

## 【住所又は居所】

千葉県市原市今津朝山 2 1 6

[Address]

Chiba Prefecture, Ichihara City, Imadu Asayama 216

## (72) 【発明者】

## 【氏名】

三原 雅巳

(72) [Inventor]

[Name]

Mihara Masami

## 【住所又は居所】

千葉県市原市五井 2 5 6 1

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City, Goi 2561

## (72) 【発明者】

## 【氏名】

(72) [Inventor]

[Name]

佐藤 信行

Sato Nobuyuki

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市今津朝山 2 1 6

Chiba Prefecture, Ichihara City, Imadu Asayama 216

Agents

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

大谷 保

Otani Tamotsu

Abstract

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

(修正有)

(There is an amendment. )

【構成】

[Constitution]

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.9 重量%及び(b)(a)成分との相溶性または親和性を有し且つ極性基を有する重合体(変性シンジオタクチックポリスチレン或は変性ポリフェニレンエーテル)0.1~10 重量%、更にポリフェニレンエーテル 0.1~5 重量%を配合してもよい樹脂配合物に(B)として極性基を有するゴム状弾性体(例えば無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体など)、場合によりゴム状弾性体(例えばブタジエン-スチレンブロック共重合体など)を更に配合した樹脂組成物 100 部に(C)として無機充填材 1~350 部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

The resin composition comprising (A)(a) 85 to 99.9% by weight syndiotactic styrene polymer, and (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group (modified syndiotactic polystyrene or modified polyphenylene ether), further in resin blend product where polyphenylene ether can be blended in 0.1 to 5% by weight as (B) rubber type elastomer having polar group (maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer etc.), (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler blended with 100 parts of resin composition blended with rubber type elastomer (butadiene-styrene block copolymer etc.).

【効果】

[Result(s)]

高い耐熱性、成形性等を有するとともに力学的物性、特に耐衝撃性、剛性、伸び等に優れている。

It possesses high heat resistance, moldability, superior mechanical properties, specifically impact resistance, rigidity, elongation, etc.

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 90~99.9 重量%及び(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%からなる樹脂配合物に(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体を添加した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性

The resin composition is formed by blending (A) (a) 90 to 99.9% by weight syndiotactic styrene polymer and (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, (B)(a) rubber type elastomer having polar group, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

樹脂組成物。

【請求項 2】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 90~99.9 重量%及び(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%からなる樹脂配合物に(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%及び(b)ゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%からなる弾性体を添加した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物 100 重量部及び(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物に(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体を添加した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物に(B)(b)ゴム状弾性体を添加した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物に(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%及び(b)ゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%からなる弾性体を添加した樹脂 100 重

[Claim 2]

The resin composition is formed by blending (A) (a) 90 to 99.9% by weight syndiotactic styrene polymer and (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, (B)(a) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer having polar group and (b) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

[Claim 3]

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

[Claim 4]

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B) rubber type elastomer having polar group, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

[Claim 5]

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B) rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

[Claim 6]

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B)(a) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer having polar group and (b) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition.

量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

(A)樹脂配合物 100 重量部に(B)弾性体を 1~100 重量部の割合で配合する請求項 1,2,4,5 または 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

(A)(b)前記(A)(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体が、変性シンジオタクチックポリスチレンあるいは変性ポリフェニレンエーテルである請求項 1~6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

(B)(a)成分の極性基を有するゴム状弾性体が、無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴムあるいはエポキシ変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体である請求項 1,2,4 または 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】

(B)(b)成分のゴム状弾性体が、ブタジエン-スチレン-ブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレンブロック-スチレンブロック共重合体(SEPS)またはスチレンを含有するコアシェルゴムである請求項 2,5 または 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 11】

(C)無機充填材が表面処理無機充填材である請求項 1~6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

of resin composition.

[Claim 7]

The thermoplastic resin composition mentioned in claims 1,2,4,5,or 6, wherein (B) elastomer is blended in the proportion 1 to 100 parts by weight with 100 parts by weight (A) resin blend product.

[Claim 8]

The thermoplastic resin composition mentioned in claims 1 to 6, wherein (A) (b) polymer having compatibility with component A(a) and polar group is modified syndiotactic polystyrene or modified polyphenylene ether.

[Claim 9]

The thermoplastic resin composition mentioned in claims 1,2,4, or 6, wherein (B)(a) rubber type elastomer having polar group is maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer, maleic anhydride-modified ethylene-propylene rubber, or epoxy modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer.

[Claim 10]

The thermoplastic resin composition mentioned in claims 2, 5, or 6, wherein (B)(b) rubber type elastomer is butadiene-styrene-block copolymer (SBR ), hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEB ), styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS ), hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS ), styrene-isoprene block copolymer (SIR ), hydrogenated styrene-isoprene block copolymer (SEP ), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS ), hydrogenated styrene-isoprene block-styrene block copolymer (SEPS ) or core shell rubber containig styrene.

[Claim 11]

The thermoplastic resin composition mentioned in claims 1 to 6, wherein (C) inorganic filler is surface treated inorganic filler.

[Description of the Invention]

[0001]

## 【産業上の利用分野】

本発明は熱可塑性樹脂組成物に関し、詳しくは耐熱性、耐薬品性、成形性等に優れるとともに、耐衝撃性、伸びが著しく改善されたポリスチレン系の熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来から、各種熱可塑性樹脂に、ガラス繊維等の無機充填材を配合することによって、その力学的物性、特に耐衝撃性、剛性、耐熱性の改良が行われてきた。

近年、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、SPS と記す)が開発され、耐熱性、耐水性等に優れたエンジニアプラスチックとして注目されているが、剛性、衝撃強度等の点で十分なものでない。

## 【0003】

そのため、力学的物性、耐熱性等の改善を目的として特開昭 62-257948 号公報には、SPS に無機充填材を配合した熱可塑性樹脂組成物、特開平 1-182344 号公報には SPS に熱可塑性樹脂及び/又はゴムと無機充填材とを配合した熱可塑性樹脂組成物が提案されている。

しかし、これらの樹脂組成物においては、SPS と無機充填材との接着性が不充分であった。

そこで、さらに特開平 3-126743 号において、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを添加することにより、耐衝撃性、耐熱性、機械的特性に優れた組成物が得られることが提案されているが、衝撃強度、伸び等の靱性面において充分満足しえるものではなかった。

さらに、上記樹脂組成物の靱性をさらに改良するために、特願平 4-46901 においてゴム状弾性体を配合することが提案されている。

しかし、いずれの場合においても、SPS の衝撃強度、伸び等の靱性面の改良のために比較的多量のゴムを必要とし、その結果、SPS の本来的な特徴である耐熱性、剛性、成形性、耐溶剤性等を低下させてしまうという問題がある。

このように、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の特性、耐熱性、成形性、耐薬品性等を保持しつつ、耐衝撃性、剛性、伸び等の力学的物性に優れた樹脂組成物は得られ

## [Industrial field of Application]

The invention relates to thermoplastic resin composition. Specifically, it relates to polystyrene thermoplastic resin composition excelling in heat resistance, chemical resistance, moldability, and improved impact resistance and elongation.000000000

## [0002]

## [Prior Art]

The mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, heat resistance are improved by blending inorganic filler, such as glass fiber with resin compositions from past.

Recently, syndiotactic styrene polymer (hereinafter, abbreviated to SPS) is developed, observed as engineer plastic which is superior in heat resistance, water resistance etc, but have inadequate rigidity, impact strength, etc..

## [0003]

Because of that, thermoplastic resin composition where SPS is blended with inorganic filler is mentioned in patent application no. JP62-257948, resin composition where thermoplastic resin or rubber and inorganic is blended with SPS in JP01-182344, are mentioned from the objective of improving mechanical properties, e.g., heat resistance.

But, adhesiveness of SPS and inorganic filler was unsatisfactory in the resin composition.

The composition excelling in impact resistance, heat resistance, mechanical property is suggested in patent no. 03-126743 by adding maleic anhydride-modified polyphenylene ether. But, from toughness aspect, impact strength, elongation, etc. are inadequate.

Furthermore, in order to improve toughness of the above-mentioned resin composition, blending with elastomer is proposed in Patent Application No.04-46901.

But, in any case, in order to improve the toughness, e.g., impact strength, elongation, etc. comparatively large amount of rubber is required. As a result, the original characteristics of SPS, e.g., heat resistance, rigidity, moldability, solvent resistance, etc. decreases considerably.

The resin composition preserving the characteristics, heat resistance, moldability, chemical resistance, etc., of syndiotactic styrene structure, and excelling in mechanical properties, e.g., impact resistance, rigidity, elongation, etc.

ていなかった。

【0004】

本発明者らは、上記状況を鑑み、SPS の特性を損なうことなく、その力学的物性、特に衝撃強度、剛性、長期耐熱性等の優れた熱可塑性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、SPS に特定の範囲でポリフェニレンエーテルを配合することで靱性の向上に有効であることを見出した。

また、ゴム状弾性体として極性基を有するゴム状弾性体を用いるか、あるいはゴム状弾性体と極性基を有するゴム状弾性体を併用することにより、衝撃強度、伸び等のゴム成分による改良効果が著しく向上することを見出した。

さらに、SPS にポリフェニレンエーテルと極性基を有するゴム状弾性体を配合することにより、より効果的に耐衝撃性、伸び等の靱性を向上させ、かつ本来の特性である耐熱性、剛性等を低下しない樹脂組成物が得られることを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 90~99.9 重量%及び(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%からなる樹脂配合物と(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体を配合した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 1 発明という。)を提供するものである。

また、

本発明は、

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 90~99.9 重量%及び(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%からなる樹脂配合物と(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%及び(b)ゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%からなる弾性体を配合した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を

was not obtained.

[0004]

The inventor developed a thermoplastic resin composition with superior mechanical properties, specifically impact resistance, rigidity, elongation, long term heat resistance, without affecting the characteristics of SPS.

As a result, it was found that blending SPS with specific amount of polyphenylene ether improves the toughness.

In addition, rubber type elastomer possessing polar group was used, but it was found that impact resistance, elongation can be improved drastically if rubber type elastomer possessing polar group is used along with rubber type elastomer.

Furthermore, after blending SPS with polyphenylene ether and rubber type elastomer possessing polar group, the impact resistance, elongation, etc., can be improved, and resin composition with original characteristics can be obtained.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

The invention was completed based on the information.

In other words, the invention provides a resin composition formed by blending (A) (a) 90 to 99.9% by weight syndiotactic styrene polymer and (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, (B)(a) rubber type elastomer having polar group, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention I).

In addition,

The invention provides

A resin composition formed by blending (A) (a) 90 to 99.9% by weight syndiotactic styrene polymer and (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, (B)(a) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer having polar group and (b) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention II).



配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 2 発明という。)、

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物 100 重量部及び(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 3 発明という。)、(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物と(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体を配合した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 4 発明という。)、(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物と(B)(b)ゴム状弾性体を配合した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 5 発明という。)、及び(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 85~99.8 重量%、(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体 0.1~10.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル 0.1~5.0 重量%からなる樹脂配合物と(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%及び(b)ゴム状弾性体 0.1~99.9 重量%からなる弾性体を配合した樹脂 100 重量部に対して(C)無機充填材 1~350 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(以下、第 6 発明という。))をも提供するものである。

#### 【0006】

本発明の組成物における(A)樹脂配合物は、(a)成分としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(SPS)及び(b)前記(a)成分との相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体からなる場合(第 1,2 発明)と該(a)成分と(b)成分にさらに(c)ポリフェニレンエーテルを添加してなる場合(第 3,4,5 及び 6 発明)がある。

composition (abbreviated to Invention II).

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention III).

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B)(a) rubber type elastomer having polar group, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention IV).

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group, and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B)(b) rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention V).

The resin composition is formed by blending (A) (a) 85 to 99.8% by weight syndiotactic styrene polymer, (b) 0.1 to 10% by weight polymer having compatibility with component (a) and polar group and (c) 0.1 to 5.0% by weight polyphenylene ether, (B)(a) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer having polar group and (b) 0.1 to 99.9% by weight rubber type elastomer, and (C) 1 to 350 parts by weight inorganic filler with respect to 100 parts by weight of resin composition (abbreviated to Invention VI).

#### [0006]

In the composition, (A) resin composition is comprised of component (a) syndiotactic styrene polymer (SPS) and (b) polymer possessing polar group having compatibility with above mentioned component (a) (Invention I, II) and if (c) polyphenylene ether is added to component (a) and (b) (Invention 3,4, 5, and 6).

【0007】

ここで、(A)(a)成分のシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C}$ -NMR 法)により定量される。

$^{13}\text{C}$ -NMR 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位が存在割合、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッド、5 個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで 75% 以上、好ましくは 85% 以上、若しくはラセミペンタッドで 30% 以上、好ましくは 50% 以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。

なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。

また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

なお、これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

【0008】

[0007]

The syndiotactic structure in (A) component (a) syndiotactic styrene polymer is a three dimensional structure. In other words, compound possessing three-dimensional structure where phenyl group or substituted phenyl groups are placed on the opposite side alternately in the molecular chain formed by carbon-carbon bond. The tacticity can be determined by nuclear magnetic resonance method ( $^{13}\text{C}$ -NMR method) by isotopic carbon.

Nuclear Magnetic Resonance method( $^{13}\text{C}$  - NMR method) determines the existing ratio of constitutional block of successive units, such as diode in case of 2 units, triode when 3 units and pentad for 5 units. In the invention, it is desirable to use syndiotactic styrene resin having syndiotacticity atleast 75%, preferably atleast 85% in case of racemic diode, and atleast 30%, preferably atleast 50% in case of racemic pentad. The examples of syndiotactic styrene polymer are polystyrene, poly(alkylstyrene), poly(halogenated styrene), poly(halogenated alkylstyrene), poly(alkoxystyrene), poly(vinyl benzoate ester), their hydrogenated products and mixtures, or copolymers of mainly these components.

Furthermore, poly(methylstyrene), poly(ethyl styrene), poly(isopropyl styrene), poly(tertiary butyl styrene), poly(phenylstyrene), poly(vinyl naphthalene), poly(vinyl styrene), etc. are used as poly(alkyl styrene), and poly(chlorostyrene), poly(bromostyrene), poly(fluorostyrene), etc. as poly(halogenated styrene).

In addition, poly(halogenated alkylstyrene) is poly(chloromethyl styrene), etc, and poly(alkoxy styrene) are poly(methoxy styrene), poly(ethoxy styrene), etc.

The preferred styrene compound are polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly(m-methylstyrene), poly(p- tertiary butyl styrene), poly(p- chlorostyrene), poly(m-chlorostyrene), poly(p- fluorostyrene), hydrogenated polystyrene, and copolymers having these structural units.

[0008]

このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が 10,000 以上、好ましくは 50,000 以上である。

さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。

ここで、重量平均分子量が 10,000 未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、機械的性質が低下し好ましくない。

このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(SPS)は、例えば不活性炭化水素溶媒中又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭 62-187708 号公報)。

また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平 1-46912 号公報、これらの水素化重合体は特開平 1-178505 号公報記載の方法などにより得ることができる。

#### 【0009】

本発明において、(A)(b)成分である前述の(A)(a)成分と相溶性または親和性を有しかつ極性基を有する重合体は、力学的物性を改良するために配合する(C)無機充填材と樹脂の接着性を向上するために配合される。

ここで、(A)(a)成分と相溶性または親和性を有する重合体とは、(A)(a)成分との相溶性あるいは親和性を示す連鎖をポリマー鎖中に含有するものである。

このような重合体として具体的には、シンジオタクチックポリスチレン、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、スチレン系共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルメチルエーテル等を主鎖、ブロックまたはグラフト鎖として有するもの等が挙げられる。

#### 【0010】

また、ここで極性基を有する重合体の極性基とは、(C)成分の無機充填材との接着性を向上させるものであればよく、具体的には、酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミ

The weight average molecular weight of styrene polymer is at least 10,000, preferably at least 50,000.

Furthermore, there are no limitations regarding molecular weight distribution, it is possible to cover various things.

If weight average molecular weight is less than 10,000, the thermal and mechanical properties of the composition are affected, and hence not preferred.

Such kind of syndiotactic styrene polymer can be prepared by polymerizing styrene monomer in the presence of inert hydrocarbon solvent or in the absence of solvent, and using catalyst aluminosilane which is a condensation compound of titanium compound and water and trialkyl aluminum (patent no. 62-187708).

In addition, poly(halogenated alkyl styrene) can be obtained by the method mentioned in patent no. 01-146912, the above mentioned hydrogenated polymer by the method mentioned in patent no. 01-178505.

#### [0009]

In the invention, (A) component (b) polymer possessing polar group having compatibility with above mentioned component (a), and component (c) is added to improve the adhesiveness of inorganic filler and resin.

Here, (A) polymer possessing polar group having compatibility with component (a) is present in the polymer chain which shows compatibility with component (a).

The examples of polymer possessing main chain, e.g., syndiotactic polystyrene, atactic polystyrene, isotactic polystyrene, styrene copolymer, polyphenylene ether, polyvinyl methyl ether etc, block or graft chain are listed.

#### [0010]

In addition, polar group of polymer which possesses polar group improves the adhesiveness of inorganic filler and inorganic filler, e.g., acid anhydride group, carboxylic acid group, carboxylate ester group, carboxylic acid chloride group, carboxylic acid amide group, carbonate group, sulfonic acid group, sulfonic acid ester group, sulfonic acid chloride group, sulfonic acid amide group, sulfonate group, epoxy

ド基,スルホン酸塩基,エポキシ基,アミノ基,イミド基,オキサゾリン基等が挙げられる。

#### 【0011】

また、極性基の含有率としては、好ましくは (A)(b)成分 100 重量%中に 0.01~20 重量%、さらに好ましくは 0.05~10 重量%である。

含有率が 0.01 重量%未満であると、(A)(b)成分を多量に添加する必要があり、得られる組成物の力学的物性、耐熱性、成形性等を低下させるため好ましくない。

また、20 重量%を越えると(a)成分との相溶性が低下するという問題がある。

#### 【0012】

(A)(b)成分としては具体的に、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA);スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体;末端カルボン酸変性ポリスチレン;末端エポキシ変性ポリスチレン;末端オキサゾリン変性ポリスチレン;末端アミン変性ポリスチレン;スルホン化ポリスチレン;スチレン系アイオノマー;スチレン-メチルメタクリレート-グラフトポリマー;(スチレン-グリシジルメタクリレート)-メチルメタクリレート-グラフト共重合体;酸変性アクリル-スチレン-グラフトポリマー;(スチレン-グリシジルメタクリレート)-スチレン-グラフトポリマー;ポリブチレンテレフタレート-ポリスチレン-グラフトポリマー;無水マレイン酸変性シンジオタクチックポリスチレン、グリシジルメタクリレート変性シンジオタクチックポリスチレン、アミン変性シンジオタクチックポリスチレン等の変性シンジオタクチックポリスチレン;(スチレン-無水マレイン酸)-ポリフェニレンエーテル-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル、グリシジルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル、アミン変性ポリフェニレンエーテル等の変性ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、またこれらの重合体を 2 種類以上組み合わせ使用することも可能である。

#### 【0013】

これらの中で、特に変性シンジオタクチックポリスチレン及び変性ポリフェニレンエーテルが好適である。

変性シンジオタクチックポリスチレン及び変性ポリフェニレンエーテルの好適な製造方法について以下に説明する。

group, amino group, imide group, oxazoline group etc.

#### 【0011】

In addition, polar group content is 0.01 to 20% by weight, preferably 0.05 to 10% by weight in 100% by weight (A)component (b)..

When content is less than 0.01 weight%, it is necessary to add (A) component (b) in large amount, since it affects the mechanical properties, heat resistance, moldability etc., hence undesirable.

In addition, when it exceeds 20 weight%, the compatibility with component (a) decreases.

#### 【0012】

The examples of (A) component (b) are styrene-maleic anhydride copolymer (SMA ); styrene-glycidyl methacrylate copolymer; terminal carboxylic acid-modified polystyrene; terminal epoxy modified polystyrene; terminal oxazoline modified polystyrene; terminal amine modified polystyrene; sulfonated polystyrene; styrene ionomer; styrene-methyl methacrylate-graft polymer; (styrene-glycidyl methacrylate ) -methyl methacrylate-graft copolymer; acid-modified acrylic-styrene-graft polymer; (styrene-glycidyl methacrylate ) -styrene-graft polymer; polybutylene terephthalate-polystyrene-graft polymer; maleic anhydride-modified syndiotactic polystyrene, glycidyl methacrylate modified syndiotactic polystyrene, amine modified syndiotactic polystyrene or other modified syndiotactic polystyrene; (styrene-maleic anhydride ) -polyphenylene ether-graft polymer, maleic anhydride-modified you can list polyphenylene ether and glycidyl methacrylate modified polyphenylene ether, amine modified polyphenylene ether or other modified polyphenylene ether etc. They can be used in combination.

#### 【0013】

Among these, specifically modified syndiotactic polystyrene and modified polyphenylene ether are suitable to use.

The preparation method for modified syndiotactic polystyrene and modified polyphenylene ether is explained below.

なお、(A)(b)成分は、これにより制限されるものではない。

【0014】

まず変性シンジオタクチックポリスチレンの場合、原料としてシンジオタクチックポリスチレンを用いればよく、特に制限はなく(A)(a)成分と同様のものでもよいが、特に相溶性の点からスチレンと置換スチレンの共重合体が好適に用いられる。

この場合、共重合体の組成比としては特に制限はないが、置換スチレン量が 3~50 モル%であることが好ましい。

3 モル%未満であると変性が困難であり、50 モル%を越えると(A)(a)成分との相溶性が低下する。

【0015】

モノマーとして好適な置換スチレンとしては、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、tert-ブチルスチレン、ビニルスチレン等のアルキルスチレン；クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン；クロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレン等のハロゲン化アルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン等のアルコキシスチレン等が挙げられる。

【0016】

また、変性ポリフェニレンエーテルの場合、原料としてポリフェニレンエーテルを用いる。

ポリフェニレンエーテルは、それ自体公知の化合物であり、この目的に使用するため、米国特許第 3,306,874 号、同 3,306,875 号、同 3,257,357 号及び同 3,257,358 号各明細書を参照することができる。

ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体と一種又はそれ以上の二箇所若しくは三箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。

ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及びまたは第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。

適切なポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-

Furthermore, there are no restrictions for (A) component (b).

[0014]

Firstly, syndiotactic polystyrene can be used as raw material in case of modified syndiotactic polystyrene, but there is no restriction. From the viewpoint of compatibility, copolymer of styrene and substituted styrene is preferred.

In this case, there is no restriction for the composition ratio of copolymer, but substituted styrene amount is preferred to be 3 to 50 molar%.

When it is less than 3 mole %, it is difficult to carry out modification. If it exceeds 50 mole %, compatibility with (A) component (a) decreases.

[0015]

Methylstyrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, t-butyl styrene, vinyl styrene or other alkyl styrene; chlorostyrene, bromostyrene, fluorostyrene or other halogenated styrene; chloromethyl styrene and bromomethyl styrene or other halogenated alkyl styrene; methoxy styrene, ethoxy styrene or other alkoxy styrene etc. are preferred as substituted styrene as comonomer.

[0016]

In addition, in case of modified polyphenylene ether, polyphenylene ether is used as raw material.

Polyphenylene ether is a well-known compound, and it can be referred from U.S. Patent 3,306,874, 3,306,875, 3,257,357, and 3,257,358.

Polyphenylene ether is, generally, prepared by oxidative coupling reaction that forms homopolymer or copolymer in the presence of copper amine complex, and at least one kind of phenol compound substituted at two or three places.

Here, copper amine complex is derived from primary, secondary or tertiary amine.

The suitable polyphenylene ether are poly(2,3-dimethyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-chloromethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-hydroxyethyl-1,4-phenylene ether),

ヒドロキシジエチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-ブromo-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-ブromo-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2,6-ジブromo-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル), ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)及びポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などが挙げられる。

#### 【0017】

また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。

さらに例えばポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体があげられる。

これらの中で、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましく用いられる。

#### 【0018】

次いで、上述の原料を変性する変性剤としては、エチレン性二重結合と極性基を同一分子内に含む化合物が使用できる。

このような化合物としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸エステル、マレイミド及びその N-置換体、アクリル酸、アクリル酸塩、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

これらの中で特に無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートが好適である。

poly(2-methyl-6-n-butyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-ethyl-6-isopropyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-ethyl-6-n-propyl-1, 4- phenylene ether), poly(2,3,6-trimethyl-1, 4- phenylene ether), poly{2-(4'-methylphenyl)-1,4-phenylene ether}, poly(2-bromo-6-phenyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-methyl-6-phenyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-phenyl-1,4- phenylene ether), poly(2-chloro-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-1,4-phenylene ether), poly(2-chloro-6-ethyl-1,4- phenylene ether), poly(2-chloro-6-bromo-1,4-phenylene ether), poly(2,6-di-n-propyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-methyl-6-isopropyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-chloro-6-methyl-1, 4- phenylene ether), poly(2-methyl-6-ethyl-1,4- phenylene ether), poly(2,6-dibromo-1,4-phenylene ether), poly(2,6-dichloro-1,4-phenylene ether); poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene ether), and poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) etc.

#### 【0017】

In addition, copolymers having two kinds of phenol compounds used for the adjustment of above-mentioned homopolymer can also be used..

Furthermore, graft copolymer and block copolymer of above mentioned polyphenylene ether and vinyl aromatic compound, e.g., polystyrene can also be used.

Among these, poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) is preferred.

#### 【0018】

Next, compound having ethylene double bond and polar group in the same molecule is used as modifier in order to modify the raw material.

The examples of such compound are maleic anhydride, maleic acid, maleate, maleic acid ester, maleimide and its N-substituted compound, acrylic acid, acrylate, acrylic acid ester, acrylamide, methacrylic acid, methacrylic acid ester, methacrylamide, glycidyl methacrylate etc.

Specifically, maleic anhydride and glycidyl methacrylate are preferred.

ルメタクリレートが好適である。

【0019】

上記の原料、変性剤を使用して変性を行う。

変性方法は公知の方法で行うことができる。

例えば、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機等を用いて 150~350 deg C の温度で熔融混練し反応させる方法、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒中で加熱反応させる方法などが挙げられる。

さらに、これらの反応を速やかに進行させるために、反応系にベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタン等のラジカル発生剤を存在させてもよい。

好ましい方法としてラジカル発生剤の存在下に熔融混練して変性する方法が挙げられる。

【0020】

このようにして得られる変性シンジオタクチックポリスチレンでは、特に無水マレイン酸変性シンジオタクチックポリスチレンが好ましく、また変性ポリフェニレンエーテルでは、特に無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルが好ましい。

【0021】

第 1,2 発明において、(A)樹脂配合物の各成分の配合割合は(A)(a)成分 90~99.9 重量%及び(A)(b)成分 0.1~10 重量%、さらに好ましくは(A)(a)成分 92~99.5 重量%及び(A)(b)成分 0.5~8 重量%である。

ここで、(A)(b)成分が 0.1 重量%未満であると(C)無機充填材との接着効果が低く、10 重量%を越えると(A)(a)成分の接着性を低下させ、組成物の耐熱性、成形性が著しく低下するため好ましくない。

【0022】

第 3,4,5 及び 6 発明において、(A)樹脂配合物の各成分の配合割合は(A)(a)成分 85~99.8 重量%、(A)(b)成分 0.1~10 重量%及び(A)(c)成分 0.1~5 重量%、さらに好ましくは(A)樹脂配合物の各成分の配合割合は(A)(a)成分 87~99.0 重量%、(A)(b)成分 0.5~8 重量%及び(A)(c)成分 0.5~5 重量%である。

preferred.

【0019】

The above-mentioned raw material is modified by a modifier.

The well known modification method can be adopted.

For example, the method of reacting after melting and kneading with the help roll mill, banbury mixer, extruder, etc. at 150 to 350°C, and the method of thermal reaction in the solvent benzene, toluene, xylene, etc.

Furthermore, in order to accelerate the reaction, benzoyl peroxide, di-*t*-butyl peroxide, dicumyl peroxide, *t*-butyl peroxybenzoate, azobisisobutyronitrile, azobis isovaleronitrile, 2, 3- biphenyl-2, 3- dimethyl butane or other radical generator can present in the reaction system.

The preferred modification method is melting and kneading in the presence of radical generator.

【0020】

From the modified syndiotactic polystyrene, specifically maleic anhydride-modified syndiotactic polystyrene is preferred, in addition, maleic anhydride-modified polyphenylene ether is preferred among modified polyphenylene ether.

【0021】

In invention 1, 2, the blend amount of each component in resin blend product (A) is (A) component (a) 90 to 99.9% by weight and (A) component (b) 0.1 to 10% by weight, preferably (A) component (a) 92 to 99.5% by weight and (A) component (b) 0.5 to 8% by weight.

When (A) component (b) is less than 0.1% by weight, the adhesive result of (C) inorganic filler is unsatisfactory. When it exceeds 10% by weight, adhesiveness of (A) component (a) decreases because of decrease in heat resistance, moldability of composition, hence undesirable.

【0022】

In invention 3, 4, 5, and 6, the blend amount of each component in resin blend product (A) is (A) component (a) 85 to 99.8% by weight, (A) component (b) 0.1 to 10% by weight, and (A) component (c) 0.1 to 5% by weight, preferably (A) component (a) 87 to 99.0% by weight, (A) component (b) 0.5 to 8% by weight, and (A) component (c) 0.5 to 5% by weight.

0.5~5 重量%である。

ここで(A)(c)成分が 0.1 重量%未満であると靱性改良の効果が低く、5 重量%を越えると(A)(a)成分の結晶性を低下させ、組成物の耐熱性、成形性が著しく低下するため好ましくない。

#### 【0023】

次に、(A)(c)成分であるポリフェニレンエーテルとしては(A)(b)成分の変性原料で述べた公知のポリフェニレンエーテルと同様のものである。

特に好ましいのは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

また、ポリフェニレンエーテルの分子量に特に制限はないが、クロロホルム中、25 deg Cで測定した固有粘度が 0.2dl/g 以上であることが好ましい。

固有粘度が 0.2dl/g 未満であるとポリフェニレンエーテル添加による靱性の改良効果が充分でない。

#### 【0024】

さらに、本発明の(B)弾性体は(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体である場合(第 1 及び 4 発明)、(B)(b)ゴム状弾性体である場合(第 5 発明)、(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体及び(B)(b)ゴム状弾性体からなる場合(第 2 及び 6 発明)がある。

このような(B)(b)ゴム状弾性体としては例えばスチレン-ブチルアクリレート共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレンブロック-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンランダム共重合体等の共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-

When (A) component (c) is less than 0.1 % by weight, the results of toughness improvement are unsatisfactory. When it exceeds 5% by weight, crystallization of (A) component (a) is affected because of fall in heat resistance, moldability of composition, and hence undesirable.

#### [0023]

Next, the well known substance similar to polyphenylene ether used as raw material for (A) component (b) is used as polyphenylene ether (A) component (c).

Specifically, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) is preferred.

In addition, there is no limitation for the molecular weight of polyphenylene ether. The substance having intrinsic viscosity at 25°C in chloroform at least 0.2 dl/g is used.

When intrinsic viscosity is less than 0.2 dl/g, with the addition of polyphenylene ether, the improvement effect of toughness are unsatisfactory.

#### [0024]

Furthermore, (B) elastomer is (B) (a) rubber type elastomer having polar group (Invention 1 and 4), in case of (B) (b) rubber elastomer (Invention 5), in case of (B) (a) rubber type elastomer having polar group and (B) (b) rubber elastomer (Invention 2 and 6).

The examples of rubber type elastomers are styrene-butyl acrylate copolymer rubber, styrene-butadiene block copolymer (SBR), hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEB), styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS), styrene-isoprene block copolymer (SIR), hydrogenated styrene-isoprene block copolymer (SEP), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS), hydrogenated styrene-isoprene-styrene block copolymer (SEPS), styrene-butadiene random copolymer, hydrogenated styrene-butadiene random copolymer, styrene-ethylene-propylene random copolymer, styrene-ethylene-butylene random copolymer, or particle type elastomer, e.g. butadiene-acrylonitrile-styrene-core shell rubber (ABS), methyl methacrylate-butadiene-styrene-core shell rubber (MBS), methyl methacrylate-butyl acrylate-styrene-core shell rubber (MAS), octyl acrylate-butadiene-styrene-core shell rubber (MABS), alkyl



コアシエルゴム(ABS), メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MBS), メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシエルゴム(MAS), オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MABS), アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシエルゴム(AABS), ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(SBR)等のコアシエルタイプの粒子状弾性体;ポリスルフィドゴム,チオコールゴム,アクリルゴム,ウレタンゴム,,エピクロロヒドリンゴム,塩素化ゴム,スチレン-ブチルアクリレート共重合体ゴム,エチレン-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体ゴム,エチレン-メチルメタクリレート-無水マレイン酸共重合体ゴム等のエチレン-極性ビニルモノマー共重合体ゴム;天然ゴム,ポリブタジエン,ポリイソプレン,ポリイソブチレン,ネオプレン,シリコーンゴム,エチレン-プロピレンゴム(EPR), エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等が挙げられ、これらを一種類あるいは二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【0025】

これらの中で特に、ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(SBR), 水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB), スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS), 水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS), スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR), 水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP), スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS), 水素添加スチレン-イソプレンブロック-スチレンブロック共重合体(SEPS)またはスチレンを含有するコアシエルゴムが好ましい。

## 【0026】

(B)(a)成分は、上記の(B)(b)ゴム状弾性体を、極性基を有する変性剤により変性したゴム状弾性体や、もともと極性基を有するゴムである。

(B)前記(a)成分としては、具体例としては、ポリスルフィドゴム,チオコールゴム,アクリルゴム,ウレタンゴム,エピクロロヒドリンゴム,塩素化ゴム,スチレン-ブチルアクリレート共重合体ゴム,エチレン-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体ゴム,エチレン-メチルメタクリレート-無水マレイン酸共重合体ゴム等のエチレン-極性ビニルモノ

acrylate-butadiene-acrylonitrile-styrene-core shell rubber (AABS), butadiene-styrene--core shell rubber (SBR), etc., ethylene-polar vinyl monomer copolymer rubber, e.g., polysulfide rubber, thiokol rubber, acrylic rubber, urethane rubber, epichlorohydrin rubber, chlorinated rubber, styrene-butyl acrylate copolymer rubber, ethylene-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymer rubber, ethylene-methyl methacrylate-maleic anhydride copolymer rubber, etc., natural rubber, polybutadiene, polyisoprene, polyisobutylene, neoprene, silicone rubber, ethylene propylene rubber (EPR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) etc. These can be used independantly or in combination.

## 【0025】

Among these, specifically, butadiene-styrene-core shell rubber (SBR), hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEB), styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS), styrene-isoprene block copolymer (SIR), hydrogenated styrene-isoprene block copolymer (SEP), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS), hydrogenated styrene-isoprene block-styrene block copolymer (SEPS) or core shell rubber which contains styrene are preferred.

## 【0026】

(B) component (a) is rubber elastomer where (B)(b) rubber elastomer is modified by a modifier having polar group, or a rubber having polar group.

The examples of (B) component (a) are ethylene-polar vinyl monomer copolymer rubber, e.g., polysulfide rubber, thiokol rubber, acrylic rubber, urethane rubber, epichlorohydrin rubber, chlorinated rubber, styrene-butyl acrylate copolymer rubber, ethylene-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymer rubber, ethylene-methyl methacrylate-maleic anhydride copolymer, etc.; modified rubber modified by modifier having polar group, e.g., natural rubber,

ノマー共重合体ゴム等のような極性基を有するゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、シリコンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレンブロック-スチレンブロック共重合体(SEPS)、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)を極性基を有する変性剤により変性したゴム等が挙げられる。

このうち特に、SEBS,SBR,SBS,SEPS,SIS を変性したゴムが好ましく用いられる。

具体的には、無水マレイン酸変性 SEBS,無水マレイン酸変性EPR,エポキシ変性 SEBS,エポキシ変性 SEBS 等が挙げられる。

上記ゴム状弾性体は、一種またはそれ以上を併用することも可能である。

#### 【0027】

(B)(a)成分及び(B)(b)成分を配合する場合、即ち第 2 及び 6 発明において、(B)(a)成分及び(B)(b)成分は同一骨格の弾性体あるいはあるいは互いに相溶性の良いものを使用することが好適である。

#### 【0028】

第 2 及び 6 発明において、(B)弾性体の(B)(a)成分及び(B)(b)成分の配合割合は、(B)(a)成分 0.1~99.9 重量%及び(B)(b)成分 0.1~99.9 重量%、好ましくは(B)(a)成分 1~50 重量%及び(B)(b)成分 50~99 重量%である。

(B)(a)成分が 1 重量%では衝撃強度、伸びの改良効果が低く、50 重量%を越えると経済性に問題がある。

#### 【0029】

第 1,2,4,5 及び 6 発明において、上記の(A)樹脂配合物と(B)弾性体の配合割合は特に制限はないが、(A)樹脂配合物 100 重量部に対して(B)弾性体を 1~100 重量部、好ましくは 5~80 重量部である。

(B)弾性体が 1 重量部未満であると得られる組成物の耐衝撃性の改良効果が不充分であり、100 重量部を越えると得られる組成物の弾性率、耐熱性等が著しく低下して好ましく

polybutadiene, polyisoprene, polyisobutylene, neoprene, silicone rubber, styrene-butadiene block copolymer (SBR ), styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS ), hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS ), styrene-isoprene block copolymer (SIR ), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS ), hydrogenated styrene-isoprene-styrene block copolymer (SEPS ), ethylene propylene rubber (EPR ), ethylene propylene diene rubber (EPDM ), etc.

Among these, the preferred substances are rubber type elastomer where SEBS, SBR, SBS, SEPS,SIS are modified.

Concretely, maleic anhydride-modified SEBS, maleic anhydride-modified EPR, epoxy modified SEBS, epoxy modified SEBS etc., are listed.

These can be used independantly or in combination.

#### [0027]

When (B) component (a) and (B) component (b) are blended, in other words, in invention 2 and 6, (B) component (a) and (B) component (b) elastomer of same structure or good mutual compatibily can be used.

#### [0028]

In invention 2 and 6, the blend amount of (B) component (a) and (B) component (b) in (B) elastomer is (B) component (a) is 0.1 - 99.9% by weight and (B) component (b) 0.1 - 99.9% by weight, preferably (B) component (a) 1 - 50% by weight and (B) component (b) is 50 - 99% by weight.

When (B) component (a) is 1% by weight, the improvement results of impact strength, elongation, etc., are unsatisfactory. If it exceeds 50% by weight, it is not cost effective.

#### [0029]

In invention 1, 2, 4, 5, and 6, there are no restrictions regarding the blend amount of (A) resin blend product and (B) elastomer. The elastomer (B) is preferred to be 1 to 100 parts by weight, preferably 5 to 80 parts by weight with respect to 100 parts by weight (A) resin blend product.

When (B) elastomer is less than 1 part by weight, improvement results of impact resistance of the composition are inadequate. If it exceeds 100 parts by weight, elasticity modulus, heat resistance etc. of composition decreases

ない。

【0030】

次に、本発明の(C)成分である無機充填材としては、繊維状、粒状、粉状等、様々なものがある。

繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウisker、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。

具体的に、ウiskerとしてはホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等、セラミック繊維としてはセッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅、アルミニウム、鋼等がある。

ここで、充填材の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状のもの、ウiskerがある。

集束切断状の場合、長さが 0.05~50mm、繊維径が 1~20 $\mu$ m のものが好ましい。

【0031】

一方、粒状、粉状充填材としては、例えばタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ等が挙げられる。

これら充填材の中では特にガラス充填材、例えばガラスマット、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビングが好ましい。

【0032】

また、(A)成分である樹脂との接着性を高めるために、表面処理を施したものが好ましく用いられる。

上記の無機充填材の表面処理に用いられるカップリング剤は、所謂シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として公知のものの中から適宜選定して用いることができる。

このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルト

considerably, and hence it is not desirable.

[0030]

Next, as component (c) inorganic filler, fibrous, particle, powdered substance can be used.

As fibrous filler, glass fiber, carbon fiber, whisker, ceramic fiber, metal fiber etc. are mentioned.

Precisely, boron, alumina, silica, silicon carbide, etc. are used as whisker, gypsum, potassium titanate, magnesium sulfate, magnesium oxide as ceramic fiber, and copper, aluminum, steel etc., as metal fiber.

The shape of the filler can be cross type, mat type, converging cut shape, short fiber, filament type, and whisker.

In case of converging cut shape, the preferred length is 0.05 - 50 mm, fiber diameter is 5 - 20 $\mu$ m.

[0031]

On the other hand, the examples of particle and powdered filler are talc, carbon black, graphite, titanium dioxide, silica, mica, calcium carbonate, calcium sulfate, barium carbonate, magnesium carbonate, magnesium sulfate, barium sulfate, oxysulfate, tin oxide, alumina, porcelain clay, silicon carbide, metal powder, glass powder, glass flake, glass beads etc.

Amongst the all, glass filler, e.g., glass filament, glass fiber, glass robbing, glass mat of these filler, glass powder, glass flake, glass beads are preferred.

[0032]

In addition, in order to increase the adhesiveness of resin, the surface treatment is desirable.

The coupling agent used for the surface treatment of above mentioned inorganic filler can be selected from well-known silane-coupling agent and titanium-coupling agent.

The examples of silane coupling agent are triethoxysilane, vinyl tris( $\beta$ -methoxy ethoxy) silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxysilane,  $\beta$ -(1,1-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -mercapto propyl trimethoxysilane,  $\gamma$

リメトキシシラン,N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン,γ-アミノプロピルトリエトキシシラン,N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン,γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン,γ-クロロプロピルトリメトキシシラン,γ-アミノプロピルトリメトキシシラン,γ-アミノプロピル-トリ(2-メトキシ-エトキシ)シラン,N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン,N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン,トリアミノプロピルトリメトキシシラン,3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン,3,4,5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン,ヘキサメチルジシラザン,N,O-(ビストリメチルシリル)アミド,N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。

これらの中で好ましいのは、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン,N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン,γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン,β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン,エポキシシランである。

#### 【0033】

また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート,イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート,イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート,テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート,テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート,テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート,ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセートチタネート,ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート,イソプロピルトリオクタノイルチタネート,イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート,イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート,イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート,イソプロピルトリクミルフェニルチタネート,イソプロピルトリ(N-アミドエチル,アミノエチル)チタネート,ジクミルフェニルオキシアセートチタネート,ジイソステアロイルエチレンチタネートなどがあげられる。

これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ(N-アミドエチル,アミノエチル)チタネートである。

-chloropropyl trimethoxysilane,γ-aminopropyl trimethoxysilane,γ-aminopropyl-tris (2-methoxy-ethoxy)silane, N-methyl-γ-aminopropyl trimethoxysilane, N-vinyl benzyl-γ-aminopropyl triethoxysilane, triaminopropyl trimethoxysilane, 3-ureidopropyl trimethoxysilane, 3-(4,5-dihydro imidazole) propyl triethoxysilane, hexamethyl disilazane, N,O-(bis trimethylsilyl) amide, N, N-bis (trimethylsilyl) urea etc.

Amongst these, the preferred ones are aminosilane and epoxy silane, e.g., γ-aminopropyl trimethoxysilane, N-β-(aminoethyl)-γ-aminopropyl trimethoxysilane, γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane,β-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, etc.

#### 【0033】

In addition, the examples of titanium coupling agent are isopropyl triisostearoyl titanate, isopropyl tridodecyl benzene sulfonfyl titanate, isopropyl tris (dioctyl pyrophosphate) titanate, tetraisopropyl bis (dioctyl phosphite) titanate, tetraoctyl bis (di tridecyl phosphite) titanate, tetra (1,1-diallyl oxymethyl -1-butyl) bis (ditridecyl) phosphite titanate, bis (dioctyl pyrophosphate) oxy acetate titanate, bis (dioctyl pyrophosphate) ethylene titanate, isopropyl trioctanoyl titanate, isopropyl dimethacrylic isostearoyl titanate, isopropyl isostearoyl di acrylic titanate, isopropyl tri (dioctyl phosphate) titanate, isopropyl tricumyl phenyl titanate, isopropyl triamino(N-amidoethyl, aminoethyl) titanate, dicumyl phenyl oxy acetate titanate, diisostearoyl ethylene titanate etc.

Isopropyl tri(N-amidoethyl, aminoethyl)titanate is preferred amongst the all.

である。

また、表面処理剤として、上記カップリング剤と併用してフィルムフォーマーを用いることも可能である。

フィルムフォーマーとしては、ウレタン系、イソシアネート系、エポキシ系、アクリル系、ポリエーテル系等種々様々なものが用いられる。

このうち、好ましいものとしては、ポリエーテル系フィルムフォーマー、エポキシ系フィルムフォーマーが挙げられる。

また、これらのフィルムフォーマーは一種又は二種以上を併用して用いることも可能である。

#### 【0034】

本発明において、(C)無機充填材の配合量は、上述の(A)樹脂配合物 100 重量部に対して(第3 発明)、あるいは(A)樹脂配合物及び(B)弾性体の合計 100 重量部に対して(第 1,2,4,5 及び 6 発明)1~350 重量部、好ましくは 5~200 重量部である。

ここで、(C)無機充填材の配合量が 1 重量部未満であると充填材を添加した効果が充分認められず、350 重量部を越えると、分散性が悪く成形が困難になるという問題があり、好ましくない。

#### 【0035】

本発明の樹脂組成物は、基本的に上記(A)樹脂配合物及び(C)無機充填材からなる熱可塑性樹脂組成物、(A)樹脂配合物、(B)弾性体及び(C)無機充填材からなる熱可塑性樹脂組成物であるが、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、顔料、カーボンブラック、帯電防止剤等の添加剤あるいはその他の熱可塑性樹脂等を配合することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記の成分を上記の特定範囲の量で配合することにより得られる。

配合方法は特に制限なく公知の方法で行えばよい。

通常は、(A)樹脂配合物と(B)弾性体を配合した後、(C)無機充填材を配合する。

#### 【0036】

In addition, glass film forming substance can also be used along with the above-mentioned coupling agent.

As film forming substance, e.g., polymers of polyester, urethane, epoxy, acrylic, vinyl acetate, polyether, etc. can be used.

Among these, polyether type film former and epoxy film former are preferred.

In addition, these film former can be used independently or in combination.

#### [0034]

In the invention, the blend amount of (C) inorganic filler is 1 - 350 parts by weight, preferably 5~200 parts by weight with respect to 100 parts by weight above-mentioned (A) resin blend product(Invention 3), or 100 parts by weight of (A) resin blend and (B) elastomer(Invention 1, 2, 4, 5, and 6).

When blend amount of (C) inorganic filler is less than 1 part by weight, satisfactory blending results are not demonstrated. If it exceeds 350 parts by weight, dispersibility becomes bad, and molding is difficult to perform.

#### [0035]

The resin composition is comprised of thermoplastic resin composition comprising above-mentioned (A) resin blend and (C) inorganic filler, thermoplastic resin composition comprising (A) resin blend, (B) elastomer, and (C) inorganic filler. But, it can be blended with our additive agents, e.g., inorganic filler, nucleating agent, antioxidant, ultraviolet absorbent, plasticizer, mold release, antistatic agent, colorant, flame retardant, flame retardant auxiliary agent, etc. in the range that does not affect the objective of the invention.

The thermoplastic resin composition is obtained by blending specific amount of all the components.

There are no restrictions regarding blending method, the common method can be adopted easily.

Usually, after blending (A) resin blend product and (B) elastomer, (C) inorganic filler is blended.

#### [0036]

## 【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

## 製造例 1 (SPS の製造)

2 リットルの反応容器に精製スチレン 1.0 リットル、トリエチルアルミニウム 1 ミリモルを加え、80 deg C に加熱した後、予備混合触媒(ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド 90 マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート 90 マイクロモル、トルエン 29.1 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 1.8 ミリモル)16.5 ミリリットルを添加し、80 deg C で 5 時間重合を行った。

反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥してポリスチレン 380g を得た。

この重合体の重量平均分子量を、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130 deg C でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ 320,000 であった。

また、重量平均分子量/数平均分子量は 2.60 であった。

さらに融点及び  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定より、この重合体はシンジオタクチック構造を有するポリスチレン (SPS) であることを確認した。

【0037】

## 製造例 2 (SPS の製造)

2 リットルの反応容器に精製スチレン 0.9 リットル、p-メチルスチレン 0.1 リットル、トリエチルアルミニウム 1 ミリモルを加え、80 deg C に加熱した後、予備混合触媒(ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド 90 マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート 90 マイクロモル、トルエン 29.1 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 1.8 ミリモル)16.5 ミリリットルを添加し、80 deg C で 5 時間重合を行った。

反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥してスチレン-p-メチルスチレン共重合体 390g を得た。

この重合体の重量平均分子量を、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130 deg C でゲルパ

## [Embodiment(s)]

Hereinafter, the invention is explained with the help of embodiments and comparative examples.

## Preparation method example 1 (Production of SPS )

After adding 1.0 liter purified styrene, 1 millimole triethyl aluminum to 2-liter reactor, it was heated at 80°C. 16.5 ml premixed catalyst (90 micromole pentamethyl cyclopentadienyl titanium trimethoxide, 90 micromole dimethyl anilinium tetra(pentafluorophenyl)borate, 29.1 millimole toluene, 1.8 millimole triisobutyl aluminum) was added, and polymerization was carried out for 5 hrs. at 80°C.

After the completion of the reaction, the product was washed repeatedly with methanol, dried, and 380g polystyrene was obtained.

The weight average molecular weight of the polymer was measured to be 320,000 by gel permeation chromatography as 1, 2,4 -trichlorobenzene.

In addition, weight average molecular weight/number-average molecular weight was 2.60.

Furthermore, the polymer was confirmed as syndiotactic polystyrene (SPS) with the help of melting point and  $^{13}\text{C}$ -NMR.

【0037】

## Preparation method example 2 (Production of SPS )

After adding 0.9 liter purified styrene, 0.1 litre p-methylstyrene, 1 millimole triethyl aluminum to 2-liter reactor, it was heated at 80°C. 16.5 ml premixed catalyst (90 micromole pentamethyl cyclopentadienyl titanium trimethoxide, 90 micromole dimethyl anilinium tetra(pentafluorophenyl)borate, 29.1 millimole toluene, 1.8 millimole triisobutyl aluminum) was added, and polymerization was carried out for 5 hrs. at 80°C.

After the completion of the reaction, the product was washed repeatedly with methanol, dried, and 390g styrene-p-methylstyrene copolymer was obtained.

The weight average molecular weight of the polymer was measured to be 328,000 by gel permeation chromatography as

ーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ 328,000 であった。

また、重量平均分子量/数平均分子量は 2.60 であった。

さらに融点及び  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定より、この重合体はシンジオタクチック構造を有するスチレン-p-メチルスチレン共重合体 (SPS) であり、p-メチルスチレンを 12 モル%含有することを確認した。

#### 【0038】

製造例 3(無水マレイン酸変性 SPS の製造)

製造例 2 で得られたスチレン-p-メチルスチレン共重合体 1kg、無水マレイン酸 30g、ラジカル発生剤として 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(日本油脂(株)社製、ノフマーBC)10g をドライブレンドし、30mm 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数 200rpm、設定温度 300 deg C で熔融混練を行った。

この際、樹脂温度は約 330 deg C であった。

ストランドを冷却後ペレット化し無水マレイン酸変性 SPS を得た。

得られた無水マレイン酸変性 SPS 1g をエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出して、乾燥後 IR スペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により、変性率を測定した。

変性率は 1.05 重量%であった。

#### 【0039】

製造例 4(無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの製造)

ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.47dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C 測定)1kg、無水マレイン酸 60g、ラジカル発生剤として 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(日本油脂(株)社製、ノフマーBC)10g をドライブレンドし、30mm 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数 200rpm、設定温度 300 deg C で熔融混練を行った。

この際、樹脂温度は約 330 deg C であった。

ストランドを冷却後ペレット化し無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

1, 2,4 -trichlorobenzene at 130°C.

In addition, weight average molecular weight/number-average molecular weight was 2.60.

Furthermore, the polymer was confirmed as syndiotactic styrene-p- methylstyrene copolymer (SPS) and contains 12 mole% of methylstyrene, with the help of melting point and  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### [0038]

Preparation method example 3 (Production of maleic anhydride-modified SPS )

1 kg styrene-p- methylstyrene copolymer obtained in example 2, 30 g maleic anhydride, 10 g 2,3-dimethyl-2,3- biphenyl butane (NOF Corporation, Nofmer BC ) as radical generator were dry blended with the help of 30 mm biaxial extruder at screw rotation of 200 rpm. It was melted and kneaded at preset temepertaure of 300°C.

In this case, resin temperature was approximately 330°C.

Maleic anhydride-modified SPS was obtained after pelletizing and cooling the strands.

After dissolving 1 g of obatined maleic anhydride-modified SPS in ethyl benzene, and was reprecipitated in methanol. The recovered polymer was Soxhlet extruded with methanol, dried, and modification % was measured by intensity and titrimetric determination of carbonyl absorption of IR spectrum.

The modification % was 1.05% by weight.

#### [0039]

Preparation method example 4 (Production of maleic anhydride-modified polyphenylene ether)

1 kg polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.47 dl/g in chloroform at 25°C), 60g maleic anhydride, 10 g 2,3-dimethyl-2,3- biphenyl butane (NOF Corporation, Nofmer BC ) as radical generator were dry blended with the help of 30 mm biaxial extruder at screw rotation of 200 rpm. It was melted and kneaded at preset temepertaure of 300°C.

In this case, resin temperature was approximately 330°C.

Maleic anhydride-modified polyphenylene ether was obtained after pelletizing and cooling the strands.

得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを製造例 3 と同様にして変性率を測定した。

変性率は 2.0 重量%であった。

【0040】

#### 実施例 1

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 960g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスファートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0041】

#### 実施例 2

実施例 1 において、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第 1 表に示す量としたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0042】

#### 実施例 3

実施例 1 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用い、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第 1 表に示す量としたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

The modification % of obtained maleic anhydride-modified polyphenylene ether was measured as example 3.

The modification % was 2.0% by weight.

[0040]

#### Embodiment 1

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.47 dl/g in chloroform at 25°C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether obtained in example 4, 5 g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 960g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0041]

#### Embodiment 2

The operations were carried out same as embodiment 1, except for the blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0042]

#### Embodiment 3

The operations were carried out same as embodiment 1, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4, blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.



結果を第 1 表に示す。

【0043】

#### 実施例 4

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シエル化学(株)社製、KratonG-1651)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製,PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製,MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0044】

#### 実施例 5

実施例 4 において、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第 1 表に示す量としたこと以外は実施例 4 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0045】

#### 実施例 6

実施例 4 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用い、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第 1 表に示す量としたこと以外は実施例 4 と同様に行った。

Result is shown in Table 1.

[0043]

#### Embodiment 4

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25<sup>0</sup>C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0044]

#### Embodiment 5

The operations were carried out same as embodiment 4, except for the blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0045]

#### Embodiment 6

The operations were carried out same as embodiment 4, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4, blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

結果を第 1 表に示す。

【0046】

#### 実施例 7

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 870g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0047】

#### 実施例 8

実施例 7 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用いたこと以外は実施例 7 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0048】

#### 実施例 9

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 870g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シエル化学(株)製、Kraton G-1651)90g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック

Result is shown in Table 1.

[0046]

#### Embodiment 7

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0047]

#### Embodiment 8

The operations were carried out same as embodiment 7, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4.

Result is shown in Table 1.

[0048]

#### Embodiment 9

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 90 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 10g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka

M-1913)10g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0049】

#### 実施例 10

実施例 9 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用いたこと以外は実施例 9 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0050】

#### 実施例 11

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0049]

#### Embodiment 10

The operations were carried out same as embodiment 9, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4.

Result is shown in Table 1.

[0050]

#### Embodiment 11

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25<sup>0</sup>C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

ら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第1表に示す。

【0051】

実施例 12

実施例 11 において、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第1表に示す量としたこと以外は実施例 11 と同様に行った。

結果を第1表に示す。

【0052】

実施例 13

実施例 11 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用い、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第1表に示す量としたこと以外は実施例 11 と同様に行った。

結果を第1表に示す。

【0053】

実施例 14

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C 測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シエル化学(株)製、Kraton G-1651)90g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)10g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスファートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシエルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィー

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0051]

Embodiment 12

The operations were carried out same as embodiment 11, except for the blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0052]

Embodiment 13

The operations were carried out same as embodiment 11, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4, blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0053]

Embodiment 14

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25°C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 90 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 10g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

ドしながら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第1表に示す。

【0054】

実施例 15

実施例 14 において、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第1表に示す量としたこと以外は実施例 14 と同様に行った。

結果を第1表に示す。

【0055】

実施例 16

実施例 14 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用い、SPS とポリフェニレンエーテルの配合量を第1表に示す量としたこと以外は実施例 14 と同様に行った。

結果を第1表に示す。

【0056】

比較例 1

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 970g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスファートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μm/3mm)430g をサイドフィードしながら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0054]

Embodiment 15

The operations were carried out same as embodiment 14, except for the blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0055]

Embodiment 16

The operations were carried out same as embodiment 14, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4, blend ratio of SPS and polyphenylene as shown in table 1.

Result is shown in Table 1.

[0056]

Comparative Example 1

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 970g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0057】

#### 比較例 2

比較例 1 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用いたこと以外は比較例 1 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0058】

#### 比較例 3

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 870g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シェル化学(株)製、Kraton G-1651)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張強度、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

【0059】

#### 比較例 4

比較例 3 において、製造例 4 の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの代わりに製造例 3 の無水マレイン酸変性 SPS を用いたこと以外は比較例 3 と同様に行った。

結果を第 1 表に示す。

【0060】

Result is shown in Table 1.

[0057]

#### Comparative Example 2

The operations were carried out same as comparative example 1, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4.

Result is shown in Table 1.

[0058]

#### Comparative Example 3

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

[0059]

#### Comparative Example 4

The operations were carried out same as comparative example 3, except for using maleic anhydride-modified SPS of example 3 in place of maleic anhydride-modified polyphenylene ether of example 4.

Result is shown in Table 1.

[0060]

【表 1】

[Table 1]

	(A) Resin blend product (g)			
	(a) SPS	(b) MA-SPS	(b) MA-PPE	(c) PPE
Embodiment 1	960	-	30	10
Embodiment 2	920	-	30	50
Embodiment 3	920	30	-	50
Embodiment 4	860	-	30	10
Embodiment 5	820	-	30	50
Embodiment 6	820	30	-	50
Embodiment 7	870	-	30	-
Embodiment 8	870	30	-	-
Embodiment 9	870	-	30	-
Embodiment 10	870	30	-	-
Embodiment 11	860	-	30	10
Embodiment 12	820	-	30	50
Embodiment 13	820	30	-	50
Embodiment 14	860	-	30	10
Embodiment 15	820	-	30	50
Embodiment 16	820	30	-	50
Comparative example 1	970	-	30	-
Comparative example 2	970	30	-	-
Comparative example 3	870	-	30	-
Comparative example 4	870	30	-	-

【0061】

[0061]

【表 2】

[Table 2]

Table 1 (continued)

	(B) Elastomert (g)		(C) Inorganic filler (g)
	(a) MA-SEBS	(b) SEBS	GF-PPE

Embodiment 1	-	-	430
Embodiment 2	-	-	430
Embodiment 3	-	-	430
Embodiment 4	-	100	430
Embodiment 5	-	100	430
Embodiment 6	-	100	430
Embodiment 7	100	-	430
Embodiment 8	100	-	430
Embodiment 9	10	90	430
Embodiment 10	10	90	430
Embodiment 11	100	-	430
Embodiment 12	100	-	430
Embodiment 13	100	-	430
Embodiment 14	10	90	430
Embodiment 15	10	90	430
Embodiment 16	10	90	430
Comparative example 1	-	-	430
Comparative example 2	-	-	430
Comparative example 3	-	100	430
Comparative example 4	-	100	430

【0062】

[0062]

【表 3】

[Table 3]

Table 1 (continued)

	(Izode impact strength (Kj/m2) (notched)	Tensile strength (%)	Flexural modulus (MPa)
Embodiment 1	11.0	2.0	10500
Embodiment 2	11.9	2.2	10200
Embodiment 3	10.3	2.0	10600
Embodiment 4	13.4	2.3	9300
Embodiment 5	14.2	2.5	9200



Embodiment 6	12.6	2.3	9300
Embodiment 7	13.0	2.3	9500
Embodiment 8	12.6	2.2	9500
Embodiment 9	13.2	2.4	9300
Embodiment 10	12.9	2.3	9500
Embodiment 11	13.8	2.6	9400
Embodiment 12	14.5	2.8	9300
Embodiment 13	13.3	2.5	9300
Embodiment 14	14.0	2.7	9300
Embodiment 15	14.8	2.9	9200
Embodiment 16	13.5	2.6	9400
Comparative example 1	10.0	1.7	10500
Comparative example 2	8.2	1.6	10700
Comparative example 3	12.2	2.0	9300
Comparative example 4	11.3	1.9	9500

## 【0063】

表において、原料の記号は次のものを示す。

SPS:シンジオタクチックポリスチレン

MA-SPS:無水マレイン酸変性シンジオタクチックポリスチレン

MA-PPE:無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル

PPE:ポリフェニレンエーテル

MA-SEBS:無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体

SEBS:水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体

GF:ガラスファイバー

なお上記第1表の各試験は、以下の条件で行った。

アイゾット衝撃強度試験:JIS-K-7110 に準拠した。

## [0063]

In the chart, abbreviation of raw materials are shown.

SPS: syndiotactic polystyrene

MA-SPS: maleic anhydride-modified syndiotactic polystyrene

MA-PPE: maleic anhydride-modified polyphenylene ether

PPE: polyphenylene ether

MA-SEBS: maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer

SEBS: hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer

GF: glass fiber

Furthermore, each test was carried out under the following conditions.

Izode impact strength test: in accordance with JIS-K-7 110.

した。

引張強度試験:JIS-K-7113 に準拠した。

曲げ弾性率:JIS-K-7203 に準拠した。

【0064】

実施例及び比較例の結果より、(A)(c)ポリフェニレンエーテルを添加することにより、組成物の弾性率、成形性を低下させることなく、衝撃強度、伸び等の力学的物性が改良できる。

また、(B)弾性体としては極性基を有するゴム状弾性体を単独あるいはゴム状弾性体とともに配合するとにより、(A)(c)ポリフェニレンエーテルを添加した場合と同様の効果を得ることができる。

さらに、(A)(c)ポリフェニレンエーテルと(B)(a)極性基を有するゴム状弾性体を添加することにより、著しく衝撃強度、伸び等の物性の改善された熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0065】

【発明の効果】

以上の如く、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、高い耐熱性、成形性等を有するとともに力学的物性、特に耐衝撃性、剛性、伸び等に優れた樹脂組成物であり、電気・電子材料、産業構造物、自動車部品、家庭電化製品、各種機械部品などの産業用資材の成形材料として、様々な用途に有効な利用が期待できる。

-----  
-----  
-----

【手続補正書】 【提出日】

平成 5 年 9 月 21 日

【手続補正 1】 【補正対象書類名】 [Amendment 1][Amendment document name]

明細書

【補正対象項目名】

0040

【補正方法】

Tensile strength test: in accordance with JIS-K-7113.

Flexural modulus: in accordance with JIS-K-7203.

[0064]

According to the results of embodiment and comparative example, the mechanical properties, e.g., impact strength, elongation, etc. can be improved by adding (A) (c) polyphenylene ether, without affecting elasticity modulus, moldability of the composition.

In addition, results are similar to case when (A) (c) polyphenylene ether is added to the composition, after the addition of rubber elastomer with polar group, or rubber elastomer.

Furthermore, thermoplastic resin composition excelling in properties, e.g., impact strength, elongation, etc., can be obtained after the addition of (A) (c) polyphenylene ether and (B) (a) rubber elastomer having polar group.

[0065]

[Result of the Invention]

The thermoplastic resin composition of the invention is the resin composition with high heat resistance, moldability, and superior mechanical properties, specifically impact resistance, rigidity, elongation, etc.. The resin composition can suitably be used in electrical and electronic materials, industrial structural material, automotive components, household electrical appliance, various mechanical components or other industrial material.

X X X X X X X X X X X X X X X X X X  
X X X X X X X X X X X X X X X X X X  
X X X X X X X X X X X X X X X X X X  
X X

[Amendment] [filing date]

1993/09/21

specification

0040

[Amendment process]

## 変更

## 【補正内容】

## 【0040】実施例 1

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 960g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスファートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

## Modification

## [Amended contents]

## {0040} Embodiment 1

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25°C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether obtained from example 4, 5 g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 960g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

## 【手続補正 2】 【補正対象書類名】 [Amendment 2][Amendment document name]

## 明細書

## specification

## 【補正対象項目名】

0043

0043

## 【補正方法】

## 変更

## Modification

## 【補正内容】

## 【0043】実施例 4

## {0043} Embodiment 4

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレ

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25°C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber

ンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シエル化学(株)社製、KratonG-1651)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

elastomer, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

### 【手続補正 3】 【補正対象書類名】 [Amendment 3][Amendment document name]

明細書

specification

#### 【補正対象項目名】

0046

0046

#### 【補正方法】

変更

Modification

#### 【補正内容】

【0046】 実施例 7

{0046} Embodiment 7

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 870g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキ

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

サーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430gをサイドフィードしながら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第1表に示す。

#### 【手続補正4】 【補正対象書類名】

明細書

#### 【補正対象項目名】

0048

#### 【補正方法】

変更

#### 【補正内容】

【0048】 実施例9

製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン870gに対して、製造例4で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル30g、ゴム弾性体としてSEBS(シエル化学(株)製、Kraton G-1651)90g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)10g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1gを加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430gをサイドフィードしながら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第1表に示す。

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

specification

0048

Modification

{0048} Embodiment 9

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 90 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 10g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

## 【手続補正 5】 【補正対象書類名】 [Amendment 5][Amendment document name]

明細書

specification

## 【補正対象項目名】

0050

0050

## 【補正方法】

変更

Modification

## 【補正内容】

【0050】 実施例 11

{0050} Embodiment 11

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C で測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13 $\mu$  m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25<sup>0</sup>C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

## 【手続補正 6】 【補正対象書類名】 [Amendment 6][Amendment document name]

明細書

specification

## 【補正対象項目名】

0053

## 【補正方法】

変更

## 【補正内容】

## 【0053】 実施例 14

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 860g に対して、ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.45dl/g、クロロホルム中にて 25 deg C 測定)10g、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シェル化学(株)製、Kraton G-1651)90g、極性基を有するゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS(旭化成(株)社製、タフテック M-1913)10g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスファートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

0053

Modification

## {0053} Embodiment 14

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 10g polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.45 dl/g in chloroform at 25<sup>0</sup>C), 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 90 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 10g maleic anhydride modified SEBS (Asahi Chemicals Co. Ltd, Tuftec M-1913) as rubber elastomer with polar group, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 860g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

## 【手続補正 7】 【補正対象書類名】 [Amendment 7][Amendment document name]

明細書

specification

## 【補正対象項目名】

0056

0056

## 【補正方法】

変更

Modification

## 【補正内容】

## 【0056】 比較例 1

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 970g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARK AO60)1g を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、充填材としてアミノシラン処理されたガラスファイバー(13μ m/3mm)430g をサイドフィードしながら、2 軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験を行った。

結果を第 1 表に示す。

## {0056} Comparative Example 1

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 970g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated aminosilane glass fiber ( 13μ m/3 mm ) through side feeder, it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength, and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

## 【手続補正 8】 【補正対象書類名】 [Amendment 8][Amendment document name]

明細書

specification

## 【補正対象項目名】

0058

0058

## 【補正方法】

変更

Modification

## 【補正内容】

## 【0058】 比較例 3

製造例 1 で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 870g に対して、製造例 4 で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル 30g、ゴム弾性体として SEBS(シエル化学(株)製、Kraton G-1651)100g、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11)5g、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36)1g、テトラキス(メチレン

## {0058} Comparative Example 3

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 30 g maleic anhydride-modified polyphenylene ether from example 4, 100 g SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651) as rubber elastomer, 5g sodium methylenebis(2,4-di-*t*-butyl phenol) acid phosphate (Adeka Argus Co. make, NA-11 ) as nucleating agent, 1 g (2,6-di-*t*-butyl-4- methylphenyl) pentaerythritol di phosphite (Adeka Argus Co. make, PEP-36), 1g tetrakis (methylene-3- (3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl )) propionate (Adeka Argus Co. make, Mark AO60) as antioxidant with respect to 870g syndiotactic polystyrene, 430g surface treated



-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))  
プロピオネート(アデカ・アーガス社  
製, MARK AO60)1gを加え、ヘンシェルミキ  
サーでドライブレンドを行った後、充填材と  
してアミノシラン処理されたガラスファイバ  
ー(13 $\mu$  m/3mm)430gをサイドフィードしなが  
ら、2軸押出機にてペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って  
引張試験片及びアイゾット試験片を得、アイ  
ゾット衝撃強度、引張伸び、曲げ弾性率試験  
を行った。

結果を第1表に示す。

aminosilane glass fiber ( 13 $\mu$  m/3 mm ) through side feeder,  
it was pelletized with the help of biaxial extruder.

The test sample was prepared by injection molding for tensile  
test and Izode test. Izode impact strength test, tensile strength,  
and flexural modulus test were carried out.

Result is shown in Table 1.

【手続補正9】 【補正対象書類名】 [Amendment 9][Amendment document name]

明細書

specification

【補正対象項目名】

0062

0062

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0062】

[0062]

【表3】

[Table 3]

	(Izode impact strength (Kj/m <sup>2</sup> ) (notched)	Tensile strength (%)	Flexural modulus (MPa)
Embodiment 1	11.0	2.0	10500
Embodiment 2	11.9	2.2	10200
Embodiment 3	10.3	2.0	10600
Embodiment 4	13.4	2.3	9300
Embodiment 5	14.2	2.5	9200
Embodiment 6	12.6	2.3	9300
Embodiment 7	13.0	2.3	9500
Embodiment 8	12.6	2.2	9500
Embodiment 9	13.2	2.4	9300
Embodiment 10	12.9	2.3	9500
Embodiment 11	13.8	2.6	9400

Embodiment 12	14.5	2.8	9300
Embodiment 13	13.3	2.5	9300
Embodiment 14	14.0	2.7	9300
Embodiment 15	14.8	2.9	9200
Embodiment 16	13.5	2.6	9400
Comparative example 1	10.0	1.7	10500
Comparative example 2	8.2	1.6	10700
Comparative example 3	12.2	2.0	9300
Comparative example 4	11.3	1.9	9500

【手続補正 1 0】 【補正対象書類名】 [Amendment 10][Amendment document name]

明細書

specification

【補正対象項目名】

0063

0063

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

[Amended contents]

【0063】表において、原料の記号は次のものを示す。

In {0063} chart, abbreviated raw materials are shown.

SPS:シンジオタクチックポリスチレン

SPS: syndiotactic polystyrene

MA-SPS:無水マレイン酸変性シンジオタクチックポリスチレン

MA-SPS: maleic anhydride-modified syndiotactic polystyrene

MA-PPE:無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル

MA-PPE: maleic anhydride-modified polyphenylene ether

PPE:ポリフェニレンエーテル

PPE: polyphenylene ether

MA-SEBS:無水マレイン酸変性水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体

MA-SEBS: maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer

SEBS:水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体

SEBS: hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer

GF:ガラスファイバー

GF: glass fiber

なお上記第 1 表の各試験は、以下の条件で行った。

アイゾット衝撃強度試験:JIS-K-7110 に準拠した。

引張伸び試験:JIS-K-7113 に準拠した。

曲げ弾性率:JIS-K-7203 に準拠した。

Furthermore, each test is carried out under the following conditions.

Izode impact strength test: in accordance with JIS-K-7 110.

Tensile elongation test: in accordance with JIS-K-7113.

flexural modulus: in accordance with JIS-K-7203.